

## Macromolecular monomers from living polymers

Publication number: JP6505035T

Publication date: 1994-06-09

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04; C08C19/00;  
C08F8/00; C08F290/00; (IPC1-7): C08F299/00;  
C08F8/42

- european: C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04

Application number: JP19910501258T 19911114

Priority number(s): WO1991US07850 19911114; US19900614307  
19901115

Also published as:

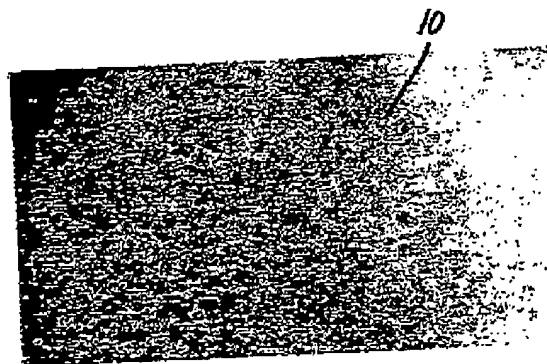
WO9208746 (A1)  
EP0557410 (A1)  
US5104952 (A1)  
EP0557410 (A0)  
BR9106967 (A)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP6505035T  
Abstract of corresponding document: US5104952

A new class of macromolecular monomers (hereinafter called "macromonomers") comprises the polymerized product of at least one of an ethenylarene and a conjugated diene monomer, the product having a terminal omega-alkenyl group of at least four carbon atoms. The novel macromonomer can be copolymerized with ethylene and alpha-olefin monomers to form graft copolymers having pendant side-chains. The graft copolymers are useful as coating and molding compositions. The macromonomers can be useful as coatings on chromatographic supports for analytical and preparative separation of chemical mixtures.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-505035

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)6月9日

(51) Int. Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4 J	
8/42	MHU	7308-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平4-501258  
 (86) (22) 出願日 平成3年(1991)11月14日  
 (65) 翻訳文提出日 平成5年(1993)5月17日  
 (66) 国際出願番号 PCT/US91/07850  
 (87) 国際公開番号 WO92/08746  
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)5月29日  
 (31) 優先権主張番号 614,307  
 (32) 優先日 1990年11月15日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, SE), AU, BR, CA, JP, KR

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニフ  
 アクチャリング カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 33427, スリーエム センター  
 (72) 発明者 バブ, ガダム エヌ.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 33427  
 (74) 代理人 弁理士 李井 正一 (外4名)

(54) 【発明の名称】 リビングポリマー由来の高分子モノマー

## (57) 【要約】

新規の高分子モノマー（以降「マクロモノマー」と呼ぶ）はエチニルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の合成生成物を含んで成り、この生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガーアルケニル基を有する。この新規マクロモノマーはエチレンとアルファーオレフィンモノマーと共重合して、懸垂側鎖を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学混合物を分析および調製分離するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

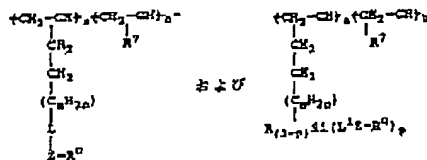


## 特許平6-505035 (8)

特許(内容に誤りなし)

明 細 書

有するアルキル基である。  
を含む請求項1に従い変型されたコポリマー  
8. 上記コポリマーが式



の少なくともひとつを有し。

式中、 $n$  および  $b$  は50,000から10,000,000の数平均分子量をグラフトコポリマーに換算し、且つ  $(a+b)$  の0.1から25パーセントの値を有する数であり、そして  
 $L^1, L^2, Z, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  はすでに定義したものである。

請求項1および5に記載のコポリマー。

7. 1-オクテンおよび1-オクテニルジメチルシリルポリスチレンに由来する単位を含む請求項1、5および6に記載のコポリマー。

8. 導電性プラスチック、熱塑性化誘導体層および低粘着性コーティングである請求項1および5ないし7に記載のコポリマー。

9. 支持体上に請求項2ないし4に記載のマクロモノマーを有する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

10. 上記支持体がビーズ、パプルまたは繊維状型であるポリマー、セラミック、またはガラスである請求項1に記載の製品。

ある。

ミルコビッチ (Milkovich) (米国特許明細書第 3,788,115号、3,832,423号、3,842,059号および 3,862,267号) による種類のビニル末端ポリスチレンおよびポリブタジエンマクロモノマーの作成法、ならびに他のエチレンのような不飽和モノマーとのコポリマーを形成するためのこれらマクロモノマーの使用法を教示する。

マクロモノマーの調製法に関する教示の中で、ミルコビッチは (米国特許明細書第 3,842,059号、11欄、80行から15欄17行)、アニオン性の触媒重合工程で形成された「リビング」アニオンが「終止」試薬と反応し、マクロモノマーを生成できることを開示する。この終止試薬は二官能性である。ひとつの官能基はリビングアニオンと反応して終止する。もうひとつの官能基は、引き続くグラフト重合において他のエチレンのような不飽和モノマーと反応できるビニル基である。ミルコビッチは、「ある有害な副反応」の可能性を示し、「カッピング」試薬をそのような反応を最小にするために使用することを推薦するが (米国特許明細書第 3,842,059号、13欄、47行から14欄12行)、彼は終止試薬のいくつかのビニル基がアニオン重合もできることを認識できない。これらの場合においては、枝分かれ反応が終止反応中に起こり、これは分子量分布を広くし、マクロモノマーの多分散性を増大させ、反応部位の損失を生じる。そのような枝分かれ反応は、ブロン (Brown et al.) (米国特許明細書第 4,857,615号)、シルバー (Silver et al.) (米国特許明細書第 4,857,618号)、およびマーティン (Martin) (米国特許明細書第 4,080,400号、4,148,838号および 4,273,896号) に開示されている。ミルコビッチ終止試薬のビニル基 (米国特許明細書第 3,842,059号、12欄、終止試薬 (h)、(i) および (j)) に終止中にアニオン重合が可能であり、これはすなわち増大した多分散性を持つ枝分か

リビングポリマー由来の高分子モノマー

## 技術分野

本発明は、エチルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマー (今後「マクロモノマー」と呼ぶ) を提供し、もうひとつの観点において、既述マクロモノマーはエチレンとアルファオレフィンモノマーとを共重合して、低分子量を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学組成物を分析および変型分離するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

## 発明の背景

近年多くの関心が種々のよく知られたマクロモノマーの合成、特性決定および反応性に関して向けられて来た。マクロモノマーについてのこの関心率はそれらのグラフトコポリマーの調製における中間体としての有用性から生じるものである。これらのコポリマーは、コーティングおよび成形材料の技術において多くの有力な応用を有する。

ある従来の技術のマクロモノマーは、エチレンとポリプロピレンのような低分子量アルファオレフィンとの共重合が可能である。

ある種類のステレン、置換ステレン、ブタジエンおよび置換ブタジエンマクロモノマーの種々の変型が当該技術分野において周知で

なマクロモノマーを生成する。

ミルコビッチはマクロモノマーの使用法の教示の中 (米国特許明細書第 3,842,059号、4欄、44行から5欄3行および21欄41行) で、マクロモノマーがフリーラジカル、アニオン性、カチオン性、錯合および配位触媒を使用して重合できることを開示する。彼はさらに2X触媒をC、からC、アルファオレフィンと他のエチレンのような不飽和モノマーとを共重合するために使用できることを開示する (米国特許明細書第 3,832,423号、3欄、38-68行; 米国特許明細書第 3,842,059号、18欄、28-35行および米国特許明細書第 3,862,267号、4欄、43-53行)。しかしミルコビッチはC、以下のアルファオレフィンでのマクロモノマーのZiegler-Natta (ZN) グラフト重合を例示していないにすぎない。

フリーラジカル条件下での重合では、例えばアクリル酸モノマーのようなコポリマーを形成する従来のミルコビッチのマクロモノマーは2Xグラフト共重合には非反応性である。

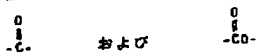
カチオン性の重合可能なイソブチレン由来マクロモノマーからのグラフトコポリマーは、米国特許明細書第 4,327,201号に記載されている。特許権者の開示の2X重合モノマーは、反応単位中の4個以下の炭素原子のオレフィンに限定されている。

## 発明の要約

端的に、本発明は、エチルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマーを提供する。このマクロモノマーは、アニオン性リビングポリマー技術により合成される。本発明の新規マクロモノマーは、ランダム、ブロックまたはタープブロックポリマー

特委平6-505035 (4)

で、約2,000 から30,000の数平均分子量ならびに広範囲なガラス転移温度を有する。それらは直鎖型・分枝およびスター（star）マクロモノマーを含み、それらは2位置位触媒の存在下で他の共重合し得るエチレンのような不飽和モノマーに加えて、アルファ・オレフィンと即共重合する点が独特である。従来のマクロモノマーとは異なり、本発明のアルケニル系含有マクロモノマーは、少なくともひとつのメチレン間隔（これはミリメートル中の、残りの部分のアルケニル基のビニル基とは離れている）を有する。そのような分属は頭置降下で、種陰部、即ち



逐々含有するマクロモノマーのアルファ-オレフィンとの共重合を、  
極性基がルイス酸と配位する時に容易にする。このような分離無し  
の共重合は、極性基の存在下であっても共重合は起こらない。

ではルイス酸の配位体の存在下であつて、かつ、 $\text{Mg}^{+}$ と、 $\text{Mg}^{+}$ を、本陽  
もうひとつとの無点において。ふたつの方法、(および)を、本陽  
明のマクロモノマーを生成するために開示する。方法Iにより、マ  
クロモノマーはアニオンのエチルアレーンおよびノ共役ジエン  
モノマーのうち、少なくとも一方を重合してリビングポリマーを形  
成し、そしてリビングアニオンを中止試薬 (例えばオメガアルケ  
ニル基のような多官能性および環状置換反応を行うことが出来る)  
とつ以上の基を有する) で終止して作成される。有用な中止試薬は、  
反応してカルボニル連結基を含むマクロモノマーを形成する  
(以下の反応概要Iに示される) オメガアルケニル基ハライド、  
およびオメガアルケニル モー、ジ-およびトリ-ハロシラン  
であり。この高い反応性シリコン-ハロゲン結合は、強い分子量分  
布を有する直鎖、分岐およびスターマクロモノマーの調製された調  
制を可能にする。(以下の反応概要IIに示される)。

ロモノマ-とひとつ以上の $\alpha$ -オレフィンとを反応させて、コポリマ-を提供することを含む。

木田軍において、

本誌に於いて、  
本誌明のマクロモノマーおよびグラフトコポリマーに関する述懐  
および命名法は、L.H.スパーリング (Spurling) の「物理的重合科  
学の紹介」(Introduction to Physical Polymer Science)、ジョン  
ウィリー (John Wiley)、NY、1986、第39-47頁、第11-116頁お  
および第 279-280 頁により使用されたものであり、これは参照によ  
り本誌編集者に知られる。

「リビングポリマー」とは、不純物の不存在下で正式な終止反応をしない、即ち転写反応の終止が無いフュオン性重合により調整されたポリマーを意味する（コービー、*「リビング」*：現代の材料化学および物理、インテネスト編集、出版、NY、1973、第82-3頁；Cowie, "Polymer Chemistry and Physics of Modern Materials", Intext Ed. Pub., NY, 1973, p82-3）。

\*エチルアレンおよび共役ジエンポリマーのうちの少なくとも一方\*とは、エチルアレン（即ちビニル置換芳香族炭化水素）および共役ジエンのいずれかまたは両方からの反復単位を有するポリビニルポリマーを意味し；

「Ziegler-Natta (Z.N) 触媒」とは、セイモア・およびカウハー (Seymour and Corbächer) 「ポリマー化学」マーセル・デッカー社、NY、(1966) 第 296 頁 ("Polymer Chemistry" Marcel Dekker, Inc.) より記載された性質を有する 2-成分配位触媒または触媒を意味する。

・直鎖オメガアルケニル基とは以下の基： $-C_nH_{2n-1}-CH_2-CH_2-$

・アルファ-オレフィン・とは任意のビニル-含有脂肪族モノ

方法によりマクロモノマーは、オメガグループニル基を含有する開始剤とアニオンの間に重合し得るエチニルアレンおよび/または共役ジエン基本モノマーのうち少なくとも一方とを反応させてリビングポリマーを形成し、リビングアニオンを該技術で開成のアルコールと反応させることにより終止して直接複製される。重合および終止反応を度々必要に要する。

終止中、ひとつはリビングカチオンを各反応基換反応に  
て終止する。従来技術の極性マクロモノマーとは異なり、本発明で  
使用するマクロモノマーはアニオン性重合工程に適合性である。即  
ち、オメガアルケニル基を自己または他の重合し得るモノマー  
はアニオン性重合を再度一開始することができない。それは従来技  
術の終止効果であるヒュル基を活性化してさらにアニオン性重合を  
する共働効果をもメチレン間隔基が破壊するからである。これは分子  
量分布を増大させる分岐化副反応を排除し、ならびに従来技術のマ  
クロモノマーにおいて反応部位の損失を引き起こす。もし、より少  
ない反応性アニオンを所望するならば、終止基の反応時にエチレ  
ンオキシドまたは置換エチレンオキシドを添加することによりリ  
ビングポリマーアニオンをアルコキシアニオンに転換することができ  
る（以下の反応概要および図に示す）。

さなる観点において、本発明はローオレフィンを有する本発明のマクロモノマーのグラフトポリマーを提供する。新法ポリマーの重質平均分子量は、50,000から100,000,000の範囲内であり、好ましくは100,000から50,000,000、最も好ましくは250,000から40,000,000の範囲内である。

きらなる観点において、本発明はZiegler-Natta (ZN)タイプの配位触媒を使用して、グラフトコポリマーの作成法を提供する。この方法には、減水、不活性有機物環中でZN触媒の存在下で発明のマク

一を省略し、本出願ではエチレンを含み；

「マクロモノマー」とは数平均分子量が数百から数万の範囲の水  
リマーで、官能基- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ 、 $\text{-CH=CH}_2$  を持ち、そして  
「オキソ炭化水素」とは水素、炭素およびエーテル酸素原子を含  
有する基を意味する。

本発明者の知る限り、ヘテロ原子を含む官能基を有するマクロモノマーとエチレン又は高直鎖オレフィンとの共重合を調製している文献情報はない。

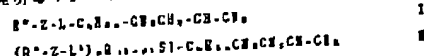
### 図面の簡単な説明

：以下の図面において：

図 1. および 3 は発明のコポリマーの電子顕微鏡写真を示し、  
倍率は  $100,000\times$  である。

好運な超機能的説明

本巻のマクロモノマーは一般式、



で表すことができ、式中

$R^1$  は飽和または不飽和の、2から20個の炭素原子を有する直鎖炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分岐炭化水素基、2から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり、

$n$  は 0 から 15 の値、好ましくは 0 から 4 の値を有する数値であり、

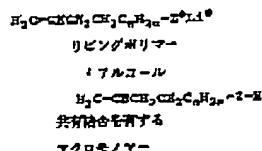
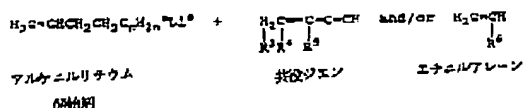
p は 1, 2 または 3 の値をもつ受取、各 R は独立して一価の炭化水素基であって 1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基、6 から 10 個の炭素原子を有するアリール基、5 から 10 個の炭素原子を





ニオレンは次にメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのよ  
うな若し相分野で用知の低級アルコールとの反応で終止されること  
がである。重合および終止反応は以下の反応式要約に要約される。

反應時間



式中  $R^2, R^1, R^3, R^4, Z$  および  $\alpha$  はすでに定議したものである。

方法1. 禁止タイプAおよび日で使用する禁止試薬は、15番までのメチレン系、および好ましくは3メチレン系以上を含有するアルケノイルクロリド類から選択されてもよい。アルケノイルクロリド類としては、6-ヘキサノイルクロリド、6-ヘプタノイルクロリド、1-オクタノイルクロリド、9-デセノイルクロリド、10-ウンデセノイルクロリド、13-テトラデセノイルクロリドおよび17-オクタデセノイルクロリドがある。より好ましいアルケノイルクロリドは5-ヘキサノイルクロリドおよび10-ウンデセノイルクロリ

含有する；それゆえに、方法1のマクロモノマーとは異なり、終止反応の効率および収量はリビングポリマーのマクロモノマーへの転移に影響しない。

マクロモノマーの数平均分子量は、開始剤/モノマー比により決定でき、開始剤の量はモノマーのモル当たり約0.001 から約0.1モルまたはそれ以上で、括弧内値により徐々に異なっていく。好ましくは、開始剤の濃度はモノマーのモル当たり約0.002 から約0.04モルの活性アルカリ金属となるであろう。小さい開始剤/モノマー比ほど、より高い数平均分子量となる。

はど、より高い級平均分子量となる。

**アルファ-オレフィンでのマクロモノマーの2位位グラフト共重合**

発明のマクロモノマーは、2位位触媒の存在下でエチレンの不飽和モノマー（好ましくはアルファ-オレフィン）を即座に共重合する。マクロモノマーのオメガ-アルケル基は放散のメチレン間隔基を有し、これに断鎖の連結基(L)が存在する場合に、ビニル基を共鳴および立体効果から隔離する。この分離は、1) ビニル基の反応性を増大させ、従ってコポリマー中のマクロモノマーの濃度を増大させる、2) 所望しない分岐副反応を減少させる。当分野分野においては、ヘテロ原子-含有（即ち、少なくともひとつのNおよびO原子）マクロモノマー、例えば方1) および2) により提供され、は2位位触媒の存在下でアルファ-オレフィンと反応できると知られている。

本発明のマクロモノマー誘導グラフトコポリマーは単位、



上一级法院

特表平6-505035 (7)

ドである。最も好ましいアルケノイルクロリドは、10デセノイルクロリドである。

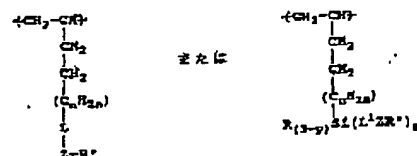
方法1、停止タイプCおよびDで使用する停止位置は18までのメチレン基、および好ましくはメチレン基以上を含むオメガアルケニールハロシラン類から選択されてよく、これは市販されているか(★)または実施例に開示する方法を使用して作ることもできる(以下に記載)。ω-アルケニールハロシラン類の開示としては、例えば：

は、例えは：  
3-ブタニルジメチルクロロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロ  
ロシラン（★）、7-オクタニルジメチルクロロシラン、2-メチ  
ル-5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、11-オクタデセニルジ  
メチルクロロシラン、5-ヘキセニルメチルフェニルプロモシラン、  
5-ヘキセニルジフェニルクロロシラン、3-ブタニルメチルジ  
メチルクロロシラン、1-オクタニルメチルジプロモシラン、6-ヘ  
キセニルトリクロロシラン（★）、7-オクタニルトリクロロシ  
ラン（★）がある。

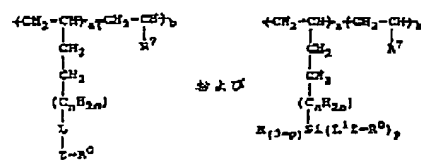
★これらのアルケミカルロシランはペトラーチ システムズ、ブリストル、PA 19007 (Petrarch Systems, Bristol, PA 19007) から入手できる。

入字で表す。  
反応応性ビニルアルキルハロシタン類を使用する従来のシリル基含有クロモノマーとは異なり、本発明のシリル基含有クロモノマーはハロシタン終止試薬のSi-Clの反応応性ゆえに高収量で得られ、すなわち終止反応の効率が上昇する。この上昇した終止効率で、ジ-、トリ-クロロシタン終止試薬を使用した場合、分岐およびスタビライゼーターの高収量増進を容易にする。

方法1のそれぞれの開始剤分子はアルケニル基を含有するので、生成するそれぞれのリビングポリマーアニオンは、アルケニル基を



および好ましくは一般式：



を有するマクロモノマーの単位から成り、

式中  $R^1$  は水素または 1 から 16 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $L$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $R^2$ 、 $R$  および  $z$  は上記に定義したものであり、

そして  $\alpha$  および  $\beta$  はグラフトコポリマーに 50,000 から 10,000,000 の数平均分子量を与え、 $(\alpha + \beta)$  の 0.1 から 25 重量%、好ましくは  $(\alpha + \beta)$  の 0.1 から 10 重量% を有する数である。

エチレンおよびCH<sub>2</sub>=CH-R'(R'は上記に定義したとおり)のアルファオレフィンのうちの少なくとも一方、ならびに本発明のマクロモノマーの重合には2N配位触媒を使用して行うことができる。2N配位触媒系はセイモアおよびカラハー(Seymour and Carraher)の例、すなわち295頁に記載されている。好適な触媒系はジアル



ギルアルミニウムクロリド/チタニウムトリクロリドまたは、ジアルキルアルミニウムセスキクロリド/バナジウムオキシトリクロリドである。反応は不活性溶媒の存在下で、温度約-100℃から約100℃の範囲内で起こる。適当な非圧性有機溶媒は、ヘキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、などがある。溶媒の量は一般的に反応物および溶媒の全重量の約10から約30重量%である。

さらに、 $(C_2H_5)_3Al$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ , および  $BCl_3$  のようなルイス酸の約1.5から8モル過剰量を、カルボニル連結基と2H結合の間の段階的相互作用を促進する複合体を形成することができる。2H結合におけるそのような複合体は当技術において新規であると見られる。

好適なアルファ-オレフィンモノマーは、限定的にはなくエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの直鎖状アルファ-オレフィンがある；そして2-メチルブテン、3-メチルヘキセン、3-メチルデセンなどのような分岐アルファ-オレフィンがある。

高強度膜を有し、好ましくはビーズ状膜、パプルまたは繊維状であるポリマー、セラミック、ガラスの本発明のマクロモノマーは、クロマトグラフィー支持体上へのコーティングとして有用であり、ならびにグラフトコポリマーから誘導された（重合により）アルファ-オレフィンの新しい用途を開拓するための中間体として有用である。使用するモノマーのタイプおよび割合はコモノマーの機械的性質を決定する。アルファ-オレフィンモノマーのマクロモノマーに対する割合は、77到99.9から25到0.1重量%の範囲である。このコポリマーは構造用プラスチック、熱活性化構造用接着剤および押し出し成型可能な低粘度コーティングとして有用である。

ポリマーの“PP”は1.05から5、好ましくは1.05から3の範囲である。

前記の各用語は、ポリマー化学および他の技術者に由るものと見做され、これらの用語に関するさらなる由来はポリマー化学の要領的方法 (Experimental Method in Polymer Chemistry)、ウィリーおよびサンズ (Wiley and Sons)、1981年、第3巻、“分子量平均” (Molecular Weight Averages) と表題を付けられた、第57-61頁に見いだすことができる。

#### ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマー性モノマーの分子量分布の特性決定は従来のゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により行うことができる。

ヒューレットパカード モデル1084B (Hewlett-Packard Model 1084B) は、高性液体クロマトグラフであり、 $10^4$ Å,  $10^5$ Å,  $10^6$ Å,  $10^7$ Å, 500Åおよび100Åのサイズの5つのウルトラST7032EL 875Åカラムをすべての測定用に装備していた。試料をトルエンに溶解し、0.5マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルターを通して、試料を170μlから300μlの容量で注入し、分あたり1mlの流速で40℃に保持したカラムを通して抽出した。示差折光検出器はヒューレットパカード モデル1987Aであった。このシステムはポリスチレンを標準として使用し計算された。すべてのGPC計算はヒューレットパカード モデルJ388インタグレーターならびにすべての分子量平均はポリスチレン重量分子重量である。分子量平均および多分散性は重量法に従って計算された。GPC試験法は“現代のサイズ排除液体クロマトグラフィー” (Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)、英通訳ゲル透過クロマトグラフィー、ジョ・シウリイおよびサンズ、1979年にさらに説明されている。

#### 特許平6-505035 (日)

一般的に、マクロモノマーがエチレン、プロピレン、ブチレンまたはアミレンと共重合された時、生成したグラフトコポリマーは熱活性化プラスチックである。一般的に、1) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、熱活性化の圧力感受性接着剤が得られる。2) C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>アルファ-オレフィンが使用された時、高熱耐性付与を化する、圧力感受性接着剤または熱活性化構造用接着剤が得られる。そして3) C<sub>19</sub>-C<sub>30</sub>アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、高熱耐性コーティングが得られる。しかし0から40重量%のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルファ-オレフィンモノマーをグラフトコポリマー中に使用して、ポリマーの性質を上記のごとく変更することが可能である。

本発明の目的および利益は、以下の実施例でさらに説明されるが、これらの実施例で述べられたそれらの特定の材料および量は他の条件および詳細と同様に本発明を本質的に限定すべきものではない。

#### 実施例

以下の詳細な記載は、アルケニル-結合マクロモノマーの調製法の実施例を含む。1から21のマクロモノマー調製法は以下に記載され、それらの分子量および多分散性は表1に与えられる。多くの実施例中のすべての部および百分率は特定しない限り重量である。コポリマー中のマクロモノマーの存在はゲル透過クロマトグラフィーによって確認された。

#### 用語の定義

数平均分子量 ( $M_n$ ) および重量平均分子量 ( $M_w$ ) はポリマー試料の分子量分布の数学的記載法としてよく知られている。

多分散性、“PP”として略されるが、はマクロモノマーの分子量分布の関数であり、 $M_w/M_n$ として定義される。一般的に本発明のこ

#### タイプAおよびタイプB誘導体の合成

1 a) 5-ヘキセン酸：エーカプロラクトン (40g, 0.35モル) を、500-610℃に保持された熱分解装置に加えた。ラクトンを0.5-0.6g/分の速度で加えた。25gの粗生成物を得た。生成物を炭酸水素ナトリウムおよび塩化ナトリウムの飽和溶液 (150ml) に混合し、よく攪拌し、次にトルエンでの抽出を繰り返す。未反応のエーカプロラクトンを蒸留した。水相を5%の水性酸化水素酸で酸化し、白い黄色液の形成を生じた。この液を蒸留し、トルエン (100ml) と混合し、飽和の水性塩化ナトリウム溶液 (50ml) で洗浄した。

有機相を熱水溶液マグネシウム上で処理し塩基を除いた。蒸留で57-59℃/0.18mmで蒸留する生成物を22%の収量で得、スペクトル分析で5-ヘキセン酸であることを確認した。

1 b) 5-ヘキセノイルクロリド：還元蒸留管に固定された100mlのオーブナスコ、(真空入出口チューブ、および空気流制御がついている) に5-ヘキセノイルクロリドを付加した。チオニルクロリド (12g, 100mmol) を30分にわたって滴下した。反応温度を25℃に氷浴槽の手段により維持した。チオニルクロリドの添加後、空温で30分間、攪拌した。反応を次にガスの発生がおさまるまで75℃に加熱して、空温に冷却し、そして真空雰囲気下で12時間、攪拌した。暗く茶色の液体を蒸留して検量している85%収量の生成物を得た。スペクトル分析で所望の5-ヘキセノイルクロリドであることを確認した。

#### タイプCおよびタイプD誘導体の合成

2 a) 5-ヘキセニルジメチルクロシラン：すべてのガラス容器およびシリコンを110℃で一晩乾燥した。1. 5-ヘキサジエンおよびジメチルクロシランを使用前に真空下で蒸留した。還元蒸留管 (3つオーブナスコ、蒸気 (aspirator)、空気流制御、パラフィン栓

## 特表平6-505035 (9)

バブラー(bubbler)に繋がれた真空入出口がついている)に5-ヘキサジエン(8.3g, 100mmol)およびジメチルクロロシラン(4.7g, 50mmol)を付加した。白金触媒溶液(キシレン中 3.5MPa)を反応混合物に加え、50℃に維持し、シリジンを隔壁に設置した。混合液を数時間攪拌した。反応速度は赤外線分光分析により追跡した。反応の終わりに、50℃/0.23mmで蒸留する所望の生成物を56%の収量で得た。

3 b) 3-ブチニルジメチルクロロシラン: 手順は上記に記載されたものと同様である。18.6g (186mmol) の1, 7-オクタジエン、および100mmolの白金触媒溶液(キシレン中 3.5MPa)を真空下で運送した。運送温度で 8.0g (85mmol) のジメチルクロロシランを滴下した。混合物をさらに数時間攪拌した。完了、すなわち反応を赤外線分光分析で監視した。反応を速くして真空雰囲気下で維持した。混合物を真空蒸留し、48-50℃/0.19mmで蒸留する生成物を50%の収量で得、無水状態に保持し、内部オレフィンへの異性化を防いだ。

3 c) 5-ヘキサニルメチルクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。8.4g (100mmol) の1, 5-ヘキサジエンを白金触媒(200mmol)とともに運送した。混合液に 5.7g (50mmol) のメチルクロロシランを30分間わたって滴下した。反応の完了は赤外線分光分析で監視した。65℃/0.22mmで蒸留する生成物を58%の収量で得た。

3 d) 7-オクタニルメチルクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。55℃/0.1mmで蒸留する生成物を49%の収量で得た。

3 e) 5-ヘキサニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジメチルクロロシランについて記載されたものと同様である。35-38℃

で得た。化合物の同定はガスクロマトグラフィー(GC)および<sup>1</sup>H NMRで確認した。

3 d) 4-ペンテニルリチウムの塩: 4-ペンテニルリチウムを50mmolのビス-(4-ペンテニル)水素を含む100mLのヘキサン中の1.5gのリチウム分散物(0.22mmol)を反応させて調製した。反応をガスクロマトグラフィーで監視した。蒸留により、80℃での測定により指示されるように大量の4-ペンテニルリチウムを得た。

変換スチレンモノマーの調製

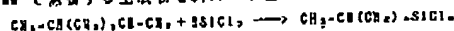
4 a) 4-(トリメチルシリル)スチレン:

乾燥テトラヒドロフラン(THF)(40mL)中のトリメチルクロロシラン溶液(7.82g, 72.4mmol)を90分間わたって、(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリド溶液(100mLのTHF中の72.4mmolの4-ビニルフェニルクロリド10g、および100mmolのマグネシウム2.43gから調製された)に滴下した。添加中、温度を10℃に維持した。反応混合物を室温で、真空雰囲気下で20時間攪拌した。粗生成物を45-48℃/0.5mmでの直接蒸留により45%の収量で得た。

4 b) 2-プロポキシジメチルクロロシラン: 100mLのn-ヘキサン中のインプロパノール(12.04g, 200mmol)およびトリブチルアミン(80.3g, 200mmol)をゆっくりと100mLのn-ヘキサン中のジメチルクロロシラン(26.78g, 200mmol)の懸濁液に、0℃で90分間わたって、真空雰囲気下に添加した。混合物を室温で6時間攪拌した後、白色固体を減圧ろ過で除去し、35℃/10mmで蒸留する所望の生成物を24%の収量で得た。

4 c) 4-ビニルフェニルジメチル-2-プロポキシシラン: 乾燥THF(50mL)中のインプロパキシジメチルクロロシラン(15.2g,

0.5mmで蒸留する生成物を37%の収量で得た。



2 f) 7-オクタニルトリクロロシラン: 手順は上記5-ヘキサニルジクロロシランについて記載されたものと同様である。48-49℃/0.15mmで蒸留する生成物を38%の収量で得た。

アルケニル開始剤の合成

3 a) ビス-(3-ブチニル)水素の調製: 3-ブチニルマグネシウムクロリドの溶液(187mmolの1-ブチニル-3-ブチン25g、および208mmolのマグネシウム5gを40mLのテトラヒドロフラン溶液中から調製)に、テトラヒドロフラン中の83mmol塩化水素25.2gの溶液を50℃で攪拌しながら滴下した。60℃で2時間攪拌した後、反応混合物を0-5℃の水で加水分解した。有機相を水相から分離した; 生成物を蒸留してビスブチニル水素を60%の収量で得た。所望の生成物の収量はガスクロマトグラフィー(GC)および<sup>1</sup>H NMRで確認した。

3 b) 3-ブチニルリチウムの塩: 3-ブチニルリチウムは、1.5gのリチウム(0.22mmol)を50mmolのビス-3-ブチニル水素を含む100mLのヘキサン中に分散して調製した。反応をGCで監視した。蒸留により、80℃での測定により指示されるように大量の3-ブチニルリチウムを得た。

3 c) ビス-(4-ペンテニル)水素の調製: 4-ペンテニルマグネシウムクロリドの溶液(189mmolの1-ブチニル-4-ペンテニル26g、および208mmolのマグネシウム5gを40mLのテトラヒドロフラン溶液中から調製)に、50mLのテトラヒドロフラン中の83mmol塩化水素25.2gの溶液を50℃で攪拌しながら滴下した。60℃で2時間攪拌した後、反応混合物を0-5℃の水で加水分解した。有機相を水相から分離した; 生成物を蒸留して3-ブチニル水素を57%の収

100mmol)を(4-ビニルフェニル)マグネシウムクロリドの溶液(100mLの乾燥THF中の4-ビニルフェニルクロリド(13.85g, 100mmol)とマグネシウム(3.0g, 125mmol)から調製)に、1時間間わたって滴下した。添加中、温度を10℃に維持した。反応混合物を室温で18時間間わたって攪拌した。45-48℃/0.2mmで蒸留する所望の生成物を45%の収量で得た。

4 d) 4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン: 4-アミノスチレン(11.8g, 88mmol)およびヘキサメチルジシラン(32g, 200mmol)を125℃で3時間攪拌した。未反応のヘキサメチルジシランを真空下で除去した。51-54℃/0.18mmで蒸留する所望の生成物を85%の収量で得た。その組成を分光分析で確認した。

4 e) 4-(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ)スチレン: THFのジエチルマグネシウムクロリド溶液(0.5M, 150mL)中に、4-(N-(トリメチルシリル)アミノ)スチレン(8.4g, 44mmol)を攪拌しながら加えた。混合物を40℃で16時間攪拌した。生成した溶液にトリメチルシリルクロリド(18g, 120mmol)を加え、そして混合物を室温で6時間攪拌した。部分的な蒸留により、45-48℃/0.32mmで生成物を55%の収量で得た。生成物は分光分析で所望の化合物であると確認された。

4 f) 4-(2-(tert-ブチルジメチルシリル)オキシエチル)スチレン: 4-ビニルフェニルエタノール(15g, 101mmol)をわずかに過剰のtert-ブチルジメチルシリルクロリド(18g, 120mmol)とDMF中のイミダゾールの存在下で30℃にて5時間攪拌させた。次に水を加えて、混合物をクロロホルムで抽出した。クロロホルム相を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上で乾燥し、溶媒を蒸留により除去した。粗生成物の部分蒸留により、55℃/0.25mmで蒸留する65%の収量物質



# 特表平6-505035 (14)

## マクロモノマー-4、タイア用材料

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート末端ポリイソブレンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、イソブレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同一であった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\overline{M}_n=9,150$ 、 $\overline{M}_w=12,090$ 、および多分散性は1.24。このマクロモノマー（2g）および0.3gのジクロロメタンに溶解した200mlのトルエンに移し、そして100mlの2-propanolに懸濁し、150℃で3時間加熱することにより重合させた。これらのビーズは、タンパク質分離用クロマトグラフィー支持体として使用された。

## マクロモノマー-5

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート末端ポリシロセンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、シロセンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-8を調製するために使用したものと同一であった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\overline{M}_n=9,868$ 、 $\overline{M}_w=13,300$ 、および多分散性は1.35。

## 実施例2

### 方法1、終止タイアによるマクロモノマーの合成

## マクロモノマー-8

約2,000の数平均分子量を有する5-ヘキセニルジメチルシリル末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。オープンで乾燥した5mlの、2つ口フラスコ（磁気攪拌棒、冷却器および隔壁を

した。結果を表1に示す。

## マクロモノマー-8（ランダムコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル末端ポリ（50-スチレン-50-イソブレン）マクロモノマーを、所望の分子が得られるようにリチウム開始剤および当量のスチレンおよびイソブレンモノマー（当量比）を混合すること以外、マクロモノマー-6と同じように調製した。ランダムコポリマーを有するマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

## マクロモノマー-9（ブロックコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル末端ポリ（50-スチレン-50-イソブレン）マクロモノマーを調製した。スチレン、5g（48mmol）を無水条件下で、反応フラスコ中の100gトルエンに加えて、溶液中に5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液を約5から10滴モノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58mlのn-ブチルリチウム溶液を溶液に加え、発熱反応を引き起こした。反応を反応中60℃に維持した。スチレンモノマーを消費した時、環境温度に冷却した。第二モノマーのイソブレン（5g）を連続的に加えた。反応を3-倍モル過剰の7-オクタニルジメチルクロロシラン（0.5g）で急冷した。反応はさらに18時間開栓して、定量的な終止を確実にした。溶液は容量が減少し、上記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。分子量データを表1に示す。

## マクロモノマー-10

約11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル末端ポリ（2-ブチルスチレン）マクロモノマーを調製した。

取り付けている）に乾燥アルゴン雰囲気下で200gのトルエン（溶液の5重量%）中の10gスチレンを付加した。この溶液を約60℃に加熱し、ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液2.8mlを滴加し、黄色となるまで攪拌して加え、次にさらにヘキサン中のn-ブチルリチウム3.3mlを溶液に加えた。反応混合物は反応を導いて約60℃に維持された。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。反応は本質的に2時間行った。反応混合物を35℃に冷却し、2.3gの3-倍モル過剰の5-ヘキセニルジメチルクロロシランを加え急冷した。溶液は容量が減少し、マクロモノマーを沈殿させ、マクロモノマー-1に乾燥されたように乾燥した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量（ $\overline{M}_n$ ）が2,100、重量平均分子量（ $\overline{M}_w$ ）が2,243、および多分散性が1.07であることが判明した。このモノマーで調製したクロマトグラフィービーズもタンパク質の分離に有用であった。

## マクロモノマー-6より5g

約4,000、8,000、および14,000の数平均分子量を有する5-ヘキセニルジメチルシリル末端ポリスチレンポリマー性モノマーを、リチウム開始剤およびスチレンモノマーの濃度を上記ポリマー性モノマーを製造するように選択する以外、手順はマクロモノマー-6を調製するために使用したものに準じて製造した。結果を表1に示す。

## マクロモノマー-7および7b

8,000、および11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム開始剤およびスチレンモノマーの濃度を上記分子量を与えらるるに選択した以外、マクロモノマー-6を調製する手順と同じであった。製造したモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析

した。結果を表1に示す。

## マクロモノマー-11

約10,000の数平均分子量を有する7-オクタニルジメチルシリル末端ポリビニルトルエンマクロモノマーを、マクロモノマー-10に説明した手順に従って調製した。反応フラスコへの付加は、175gトルエン、10g（135mmol）ビニルトルエンおよび1.14mlの1.4M n-ブチルリチウムヘキサン溶液であり、0.98gの7-オクタニルジメチルクロロシランを使用してリビングポリマーを終止し、マクロモノマーを形成した。マクロモノマー分析は、以下の通り： $\overline{M}_n=9,521$ 、 $\overline{M}_w=12,540$ 、および多分散性は1.32。

## マクロモノマー-12、13、14および15

複数の7-オクタニルジメチルシリル末端マクロモノマーを、以下の一般的手順により調製した。100mlの3-口フラスコに50mlのトルエンおよび5gの官能性低分子スチレンを付加した。内容物を78℃に維持した。n-ブチルリチウム（1.4Mを1.0ml）を低温で加え、表1に示される分子量を有するマクロモノマーを生成した。混合物を7-オクタニルジメチルクロロシランで終止した。反応混合物

をゆくくりと35℃に下げ、その温度を2時間以上維持した。このマクロモノマーを大過剰のメタノール添加液には酸により回収した。それらをトルエンに溶解して、メタノール中で沈澱させ、不溶性条件下で乾燥した。NMR分析では、すべての場合について、60モルパーセントのカップリングを示した。これらのマクロモノマーの分子数は表1に揚げられる。

マクロキノマ-16

各論(arm)の数平均分子量が約5,000、およびポリマー性モノマーの数平均分子量が約10,000を有する5-ヘキセニルメチルシリル-末端二-酸(iso-arene)ポリスチレンマクロモノマーを調製した。オープンで乾燥した5mlの、2つがプラスチック(空気乾燥、乾燥器および隔壁を取り付けている)に乾燥アルゴンをバージストルエン(200g)中の昇昇スチレン(10g)を付与した。1.4mlの1.4Mのニブチルリチウム溶液を導入し反応を5時間続行した。反応の進行を反応混合物のGC分析で監視した。その後、終止試薬である5-ヘキセニルメチルジクロロシラン(0.172g、0.397ミリモル)を導入し、反応混合物を35°Cで一晩保持した。生じたマクロモノマー溶液をメタノール中に強く冷却して沈降させた。マクロモノマーはさらにマクロモノマー1の精製について与えられた手順に従い精製された。ゲル透視クロマトグラフィーにより、数平均分子量(̄M<sub>n</sub>)が9,504、重量平均分子量(̄M<sub>w</sub>)が12,060であることが判明し多分散性は1.26であった。

पक्ष २५/३ = १७

各族の脱平均分子量が約5,000、およびポリマー性モノマーの脱平均分子量が約10,000を有する $\gamma$ -オクチルニルメチルシリル末端二脱ガリシチレンマクロモノマーを、リチウム開始剤および終止剤を所望の分子量を与えるように選択する以外はマクロモノマー-16

モノマーの消費は約3時間以内に完了した。反応はさらに18時間行  
った。反応を過剰のメタノールで終止した。増液容量が減少し、上  
記のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが沈殿し、これ  
を回収乾燥した。分析的结果は以下の通り： $\bar{M}_n$ -11,570、 $\bar{M}_w$ -  
14,576、および多分散性は1.25。構造的分析で精製物が  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$   
 $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{A}$ であることを確認した。

7205 / 7-20b

於22,000の数平均分子量を有する3-ブチニル末端ポリスチレンマクロモノマーを上記マクロモノマー20gに記号された手順に照し、重合した。スチレンモノマー(15g, 144ミリモル)を200gのシクロヘキサンに加えて、7.5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン(9.7mL)中の0.07のメル3-ブチニルリチウム溶液を、モノマー溶液に加え、マクロモノマー20gについて記号されたように進行させた。反応を過剰のジタノール添加により終止し、マクロモノマーが収収し、上記のように精製した。NMRの主成分分析では、 $M_n = 22,000$ であることを示した。

マクロブノール-21

約11,000の数平均分子量を有する4-ベンチルリチウム-末端ポリスチレンマクロモノマーを調製した。手順にマクロモノマー20bの約半分の分子量のポリマー性モノマーを与えるようにリチウム開始剤およびスチレンモノマーを選択する以外はマクロモノマー30aを調製するに使用した手順と同じであった。生成したマクロモノマーを、ゲル透過クロマトグラフィーにより分析して以下の結果を与えた： $\bar{M}_n=11,345$ 、 $\bar{M}_w=14,764$ および多分散性は1.30。

について既述された手順により調製した、マクロモノマーは上記の  
手順で精製した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子  
量 ( $\bar{M}_n$ ) が 10,378、重量平均分子量 ( $\bar{M}_w$ ) が 19,465 であることが判  
明し多分散性は 1.29 であった。

マクヒモノマー1日および19

5-ヘキサニルシリル-末端および1-オクタニルシリル-末端  
三-腕(three-armed)ポリスチレンマクロモノマーを、マクロモノ  
マー15について最良された手順により調製した。この合成において  
は、各腕の分子量は約5,000、約15,000のマクロモノ全分子量が所望  
された。これらの合成に使用した終止試薬は、5-ヘキサニルトリ  
クロロシランおよび1-オクタニルトリクロロシランであった。ブ  
チルリチウム塩の塩座に關しては1/3モルの終止試薬を加えた。ゲ  
ル透過クロマトグラフィーにより、二-腕および三-腕マクロモノ  
マー混合物が判別した(参照参照)。

方法Ⅱによるマクロモルターの合成

マクロモノマー20.5

約12,000の数平均分子量を有する3-ブテンリル-末端ポリスチレンクロモノマーを調製した。スチレン (15g, 144ミリモル) を無水条件下で、反応フラスコ中の 200g のシクロヘキサンに加えて、溶液中に 7.5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の3-ブテンリルリチウム溶液 (0.07モル) を5から10滴、モノマー溶液に加え、不透明な黒色し、次に19.7gの3-ブテンリルリチウム溶液を加え、5分で溶液に加えた。反応温度をゆっくりと80℃まで上げて、反応工程を通じてこの温度を維持した。リビングポリスチリルリチウムニオン形成は、sec-ブチルリチウムよりもこの溶液の方が速かった。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。スチレン

成分		単位	分子重 ( $M_w$ )	多分散性 ( $PDI$ )
1	スチレン	アクリレート	13,000	1.10
2	スチレン	6-ヘキセノイル	11,000	1.06
3 a	スチレン	10-ウンデセノイル	6,000	1.20
3 b	スチレン	10-ウンデセノイル	13,000	1.22
3 c	スチレン	10-ウンデセノイル	15,000	1.11
3 d	スチレン	10-ウンデセノイル	20,000	1.12
4	イソブレン	10-ウンデセノイル	10,000	1.24
5	ミルセン	10-ウンデセノイル	10,000	1.35
6 a	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	2,000	1.07
6 b	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	5,000	1.24
6 c	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	10,000	1.26
6 d	スチレン	5-ヘキセニルジメ チルシリル	18,000	1.32
7 a	スチレン	7-オクタニルジメ チルシリル	10,000	1.16
7 b	スチレン	7-オクタニルジメ チルシリル	15,000	1.42
8	スチレン-ゴー イソブレン	7-オクタニルジメ チルシリル	10,000	1.28
9	スチレン-ゴー イソブレン	7-オクタニルジメ チルシリル	10,000	1.31
10	tert. ブチル スチレン	7-オクタニルジメ チルシリル	13,000	1.18
11	ビニルトルエン	7-オクタニルジメ チルシリル	15,000	1.32

## 特許平6-505035 (13)

番号	原料単位	表1 (組成)		分子重 ( $M_n$ )	多分散性 ( $PDI$ )
		水	油		
12	(4-ビニルフェニル)ジメチルシリルエチレン	7-オクタニルジメチルシリル		5,000	2.23
13	(4-tert-ブチルジメチルシリルエチレン)	7-オクタニルジメチルシリル		6,000	2.57
14	(4-(H <sub>2</sub> N-ヘキシル)ジメチルシリルエチレン)	7-オクタニルジメチルシリル		9,000	3.19
15	(4-(トリメチルシリル)エチレン)	7-オクタニルジメチルシリル		12,000	1.32
16	ステレンシリル	5-ヘキセニルメチル		10,000	1.26
17	ステレンシリル	7-オクタニルメチル		10,000	1.29
18	ステレン	5-ヘキセニルシリル		15,000	1.56
19	ステレン	7-オクタニルシリル		10,000	1.48
20	ステレン	3-ブチニル		15,000	1.25
21	ステレン	4-ペンチニル		15,000	1.30

## エチレンおよびアルファ-オレフィンと方法1-

## ダイアールのマクロモノマーとのグラフト共重合

## B a) エチレンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート

## (マクロモノマー-3 a)との共重合

この実施例ではポリエチレン骨格およびポリステレン側鎖を有するグラフトコポリマーの調製法を説明する。(ポリステリル)エチ

## B c) エチレンと(ポリイソブレンリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3 a)との共重合

コポリマーを調製するためにイソブレンマクロモノマー (マクロモノマー-3 a) を使用する以外は、実施例 B a) の手順を繰り返した。供給物中のエチレン対マクロモノマーの重量比は95対5であった。

## B d) プロピレンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3 a)との共重合

コポリマーを調製するために95 gのプロピレンおよび5 gのマクロモノマーを使用する以外は、実施例 B a) の手順を繰り返した。

## B e) 1-ヘキセンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3 a)との共重合

5 gの(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3 a) を20 gのトルエンに2-首フラスコ (アルゴン出入口およびゴム型隔壁がついている) 中で溶解した。1.0 ml (1.8 M) のジエチルアルミニウムクロリドをマクロモノマーに加えて、マクロモノマー-Zn触媒配位体を形成した。乾燥ケトル (kettle; 攪拌機、アルゴン出入口が装備されている) 中に95 gの1-ヘキセンとマクロモノマーおよび480 gの乾燥トルエンを付与した。マクロモノマー溶液をアルゴン下でケトルにカニエール注入した。混合物 1.0 ml の1.8 M ジエチルアルミニウムクロリドおよび0.11 gの  $AlTiCl_3$  から成るZn触媒により開始した。触媒中のAl対Tiのモル比は、5:1であった。重合はわずかな発熱を伴って進行した。3時間後、メタノールを加えて、触媒を不活性化させた。メタノールをデカントしてコポリマーから除去し、さらに、粘着性のある無色のコポリマーをさらに過剰のメタノールで洗浄し、残存する触媒を除去した。コポリマーを0.25%のIrgasox 1010で安定化し、80-70°Cで真空乾燥して一定質量にした。コポリマーの収量は68 g (88% 収率) であった。

ル 10-ウンデセノエート (2.5 g) マクロモノマー-3 aを20 gの乾燥トルエンに2-首の 100 ml 丸底フラスコ中 (これにはアルゴン入口、およびゴム型の隔壁が付いている) で溶解した。トルエン中の1.0 mlのジエチルアルミニウムクロリド (1.8 M) をマクロモノマーに加えて、マクロモノマーとZn触媒の第1金属部分とから成る配位体を形成した。この配位体を、攪拌機およびアルゴン出入口が付けられた乾燥加圧反応槽に移した。反応槽に240 gの乾燥トルエン、トルエン中の1.0 ml (1.8 M) のジエチルアルミニウムクロリド、および0.1 gの  $AlTiCl_3$  (アルミニウム活性化還元チタニウムトリクロライド、ウエストポート、CNのスタウファー化学社から市販されている (Stauffer Chemical Co. Inc.; Westport, CN) を付与した。Zn触媒中のAl対Tiのモル比は、5.5対1であった。反応槽を4.5 gのエチレンガスで加圧した。共重合は発熱反応であり、反応の温度を50°Cに上昇させた。2時間の反応の後、反応混合物をメタノールで不活性化させた。粉末化したコポリマーをトルエンで洗浄して未反応のマクロモノマーを除去した。触媒が無いことからポリオレフィンコポリマー中のマクロモノマーが組み入れられたことを示した。このコポリマーをメタノールで乾燥槽に移した。コポリマーを不活性化剤である Irgasox 1010 (チバガイギーから市販されている) (0.25重量%) で安定化させ、60-70°Cの真空オーブン中で乾燥し一定質量にした。約42 gのコポリマーが回収された。ポリマーの粘度から推定されたコーティングは、大気中で耐熱性であった。

## B b) エチレンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3 a)との共重合

触媒系をバナジウムオキソトリクロリドおよびジエチルアルミニウムセスキクロリド (そのV対Alの比は5.5対1) に変更する以外は実施例 B a) の手順を繰り返した。

粘着性のコポリマーは、重量スキャンニング熱法 (differential scanning calorimetric; DSC) によりポリ (1-ヘキセン) からの-42°Cの $T_g$ 、ポリステレンからの85°Cを有した。図2はコポリマー中のポリステリルグラフト化した部分のため、相転移温度 $T_g$  20°Cを示す。

## B f) 1-オクタテンと(ポリステリル)エチル 10-ウンデセノエート (マクロモノマー-3 a)との共重合

エチレン対マクロモノマーの重量比が80対20である以外は実施例 B a) を繰り返した。AlとTiとの間の比は1対1であった。コポリマーの収量は57%であった。

## 実施例4

## エチレンおよびアルファ-オレフィンと方法1-ダイアロ、粘着マクロモノマーとのグラフト共重合

## B a) エチレンと5-ヘキセニルジメチルシリルポリステレン (マクロモノマー-5 a)との共重合

5-ヘキセニルジメチルシリルポリステレン (2.5 g) を10 gの乾燥トルエンに、乾燥加圧反応槽 (攪拌機および熱電対を装備) 中で溶解した。反応槽に240 gの乾燥トルエン、0.12 gの  $AlTiCl_3$ 、および1.0 mlの1.8 Mのジエチルアルミニウムクロリドを付与した。Zn触媒中のAl対Tiのモル比は、2.9:1であった。反応槽を約47.5 gのエチレンガスで加圧した。重合はわずかに発熱性であった。反応は25°Cで18時間維持された。触媒は少量のメタノールを加えて、不活性化された。コポリマーをトルエンで洗浄し、未反応のマクロモノマーを除去した。抽出しうる物質にはマクロモノマーが含まれていなかったことはすべてのマクロモノマーがコポリマー中に組み込まれたことを示す。コポリマーからトルエンをデカントし、粉末状態で無色のコポリマーをさらにメタノールで洗浄して残存する触媒

## 特表平6-505035 (14)

を除去した。コポリマーを0.25%のIrganox 1010で安定化し、真空乾燥して一定重量にした。コポリマーの収量は42g (84.6%収量)。

9b) 1-オクテンと7-オクテニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-オクテン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを83%の収量で得た。図1はコポリマー中のポリスチレングラフト化した基のため、相変態化ドメイン10を示す。

9c) 1-オクテンと7-オクテニルジメチルシリルポリ(4-ビニルフェニル)ジメチル3-プロポキシシラン (マクロモノマー12) の共重合

コポリマーを調製するために、9gの1-オクテン及び1gのマクロモノマー12を使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、4:1であった。コポリマーを54%の収量で得た。

9d) 1-デセンと7-オクテニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-デセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを55%の収量で得た。

9e) テトラデセンと7-オクテニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-テトラデセン及び2.5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを45

%の収量で得た。DSC分析は二つの顕著なT<sub>g</sub>を示した。第一はポリ(1-テトラデセン)のための(-33℃)、そして第二はマクロモノマーのための(+95℃)。

9f) 1-オクタデセンと7-オクテニルジメチルシリルポリスチレン (マクロモノマー7a) との共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-オクタデセン及び2.5gのマクロモノマー(マクロモノマー7a)を使用した以外は、実施例7の手順を繰り返した。A1対T1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを48%の収量で得た。

## 実施例5

方法IIのマクロモノマー-2アルファニオレフィンとのグラフト共重合

1-オクテンと30ブテニルポリスチレン(マクロモノマー20a) との共重合

以下の反応物を次の順序で反応槽に付与した:

100gの乾溶トルエン、95gの1-オクテン、5gの3-ブテニルポリスチレン(マクロモノマー20a)及び0.1gのAlTCl<sub>3</sub>触媒。共重合は1.10atmの1.8Mジエチルアルミニウムクロリドをゆっくりと添加することにより開始した。反応を25℃に18時間維持した。触媒は少量のメタノールによって不活性化された。ポリマーを66%の収量で得た。生成したポリマーを過剰のメタノール中の状態により分離し、それは25℃のヘキサン溶液中で5.7dl/gの内融粘度を有した。図3はコポリマー中のポリスチレングラフト化した基のため、相変態化ドメイン30を示す。

本発明の種々の修飾、変更は本発明の精神から逸脱する事なく公衆界で明白なものとなるであろう。なほに本明細書で説明した説明的な性質は不日に限定されるべきではないことが理解されるであ

らう。

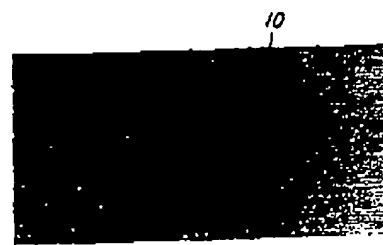


FIG.1

特表平6-505035 (15)

補正書の翻訳文提出書  
(特許法第184条の7第1項)

平成5年5月17日

特許庁長官 藤生 波 殿

## 1 特許出願の表示

PCT/US91/07850

## 2 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子膜モノマー

## 3 特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ミネソタ 55138-2427、セント  
ポール、ポスト・オフィス ボックス 33427、  
スリーエム センター名称 ミネソタ マイニング アンド  
マニファクチャリング カンパニー

## 4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号新虎ノ門ビル  
〒105 電話 (3504)0721

氏名 弁護士 (7709) 宇井 正一

(外4名)

## 5 補正書の提出年月日

1992年5月8日(受理日)

## 6 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1 通  
(外5通)

特許(内容に変更なし)

請求の範囲

(1992年5月8日(92.05.08)に国際事務局により受理;  
もとの請求の範囲1-10は補正された請求の範囲1-10(5頁)に  
置き代わる)

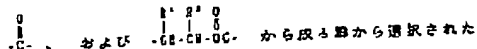
## 1. 式

a)  $R^1-Z-L-C_nH_{2n+1}-CH_2CH=CH-CF_3$ b)  $(R^1-Z-L')_nR^{10}C_nH_{2n+1}CH_2CH=CH-CF_3$ c)  $H_2C=CHCH_2CH_2C_nH_{2n+1}-ZH$ 

(式中、 $R^1$ は2から20個の炭素原子を有する飽和または不飽和の置換炭化水素、3から20個の炭素原子を有する分枝炭化水素、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素であり、

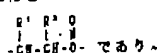
2は重合されたエチレンアレンおよび共役ジエン反復単位  
の少なくとも一方を含む二価のポリマー性基であり、

Lは



二価の連結基であり、

L'は配位結合または二価の連結基、



各 $R^1$ および $R^2$ は独立して水素または1から4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基または $R^1$ と $R^2$ の両方が、それらに結合している炭素原子と一緒に5から6個の炭素原子を含む環を形成しており、

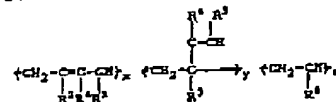
各 $R$ は、5から10個の炭素原子を有するアルキル基、および5から10個の炭素原子を有する環状炭化水素基から選択された一価の炭化水素基であり、

$n$ は1、2または3の値を有する整数であり、

$n$ は0から15の整数である)

のいずれかを有するマクロモノマー、

2. Zがホモポリマー性基、またはZが一階式:



を有する二価のランダムまたはブロックポリマー性基、

式中、各 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、独立して水素、フェニル、1から12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり( $n^1 + n^2 + n^3$ は合計で16個の炭素原子より大きくならない)、または各 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の任意のふたつはそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふたつの5から6個の炭素原子環を形成し、

$R^4$ は任意の1から14個の炭素原子を有する飽和アルキル基、トリアルキルシリル、2、2-ジアルキルアルコキシシリル、N、N-ビス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシリルオキシエチル基で置換された6から18個の炭素原子を有するアリール基、および1、1-ジメチルエトキシカルボニルであり;そして

$x$ 、 $y$ および $z$ は、 $x$ 、 $y$ および $z$ の合計が10から300の範囲にあるとすれば、それぞれ0から300の間の値を有する数で









特表平6-505035 (19)

## 手続補正書(方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 麻生 健 殿

## 1. 事件の表示

PCT/US91/07850

## 2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド  
マニュファクチャリング カンパニー

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

特光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 井垣士 (7709) 字 井 正 一  
(外4名)

## 5. 補正命令の日付

自発補正



## 6. 補正の対象

特許法第184条の7第1項の規定による補正書の翻訳文

## 7. 補正の内容

補正書の翻訳文の抄書(内容に変更なし)

## 8. 添附書類の目録

補正書の翻訳文 1通

## 手続補正書(方式)

平成6年6月8日

特許庁長官 麻生 健 殿

## 1. 事件の表示

PCT/US91/07850

## 2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド  
マニュファクチャリング カンパニー

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

特光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 井垣士 (7709) 字 井 正 一  
(外4名)

## 5. 補正命令の日付

自発補正



## 6. 補正の対象

特許法第184条の8の規定による補正書の翻訳文

## 7. 補正の内容

補正書の翻訳文の抄書(内容に変更なし)

## 8. 添附書類の目録

補正書の翻訳文 1通



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**